

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/501874

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. August 2003 (21.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/068844 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 69/04, 69/16 (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01054

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Februar 2003 (04.02.2003)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
012 06 103.3 13. Februar 2002 (13.02.2002) DE



(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLOSTERMANN, Rainer** [DE/DE]; Neugärtnering 73, 68766 Hockenheim (DE). **RICHTER, Konrad** [DE/DE]; Kriemhildstr. 58, 67069 Ludwigshafen (DE). **SENGE, Michael** [DE/DE]; Wiesenstr. 5, 67256 Weisenheim (DE). **WANJEK, Herbert** [DE/DE]; Bahnhofstr. 68, 67251 Freinsheim (DE). **BIFFAR, Werner** [DE/DE]; Fontanesistr. 11, 67227 Frankenthal (DE).

WO 03/068844 A1

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING MOULDED BODIES FROM THERMOPLASTIC POLYMERS

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖRPERN AUS THERMOPLASTISCHEN POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a device for producing moulded bodies from thermoplastic polymers, starting from monomers that form polymers of this type, in a discontinuous method. Said device comprises a) at least one reactor that is suitable for producing a thermoplastic polymer melt in a discontinuous process starting from monomers that form a polymer of this type, b) a network of pipes that is suitable for circulating the thermoplastic polymer melt and c) at least one device that is suitable for producing moulded bodies from a thermoplastic polymer melt. According to the invention, the reactor or reactors according to a) is/are connected to the network of pipes according to b) and the device or devices according to c) is/are connected to the network of pipes according to b). The invention also relates to a method for producing moulded bodies from thermoplastic polymers in a device of this type.

(57) Zusammenfassung: Zur Herstellung von Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren ausgehend von solchen Polymeren in einem diskontinuierlichen Verfahren bildenden Monomeren geeignete Vorrichtung, umfassend a) mindestens einen zur diskontinuierlichen Herstellung einer Schmelze eines thermoplastischen Polymers ausgehend von einem solchen Polymer bildenden Monomeren geeigneten Reaktor, b) ein als Zirkulationsleitung für die Schmelze des thermoplastischen Polymers geeignetes Rohrsystem und c) mindestens eine zur Herstellung von Formkörpern aus der Schmelze eines thermoplastischen Polymers geeignete Vorrichtung, wobei der mindestens eine Reaktor gemäß a) mit dem Rohrsystem gemäß b) verbunden ist und die mindestens eine Vorrichtung gemäß c) mit dem Rohrsystem gemäß b) verbunden ist, sowie Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren in einer solchen Vorrichtung.

Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren unter diskontinuierlicher Herstellung der thermoplastischen Polymeren aus solche thermoplastische Polymere bildenden Monomeren.

Unter thermoplastischen Polymeren werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Polymere verstanden, die einen Schmelzpunkt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3 aufweisen.

Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von thermoplastischen Polymeren aus solche thermoplastische Polymere bildenden Monomeren sind allgemein bekannt.

So beschreibt Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 19, John Wiley & Sons, New York, 1996, Seite 491-492 (Brückenabsatz), oder Fourné, Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1995, Seite 58, die Herstellung von Polyamid 66 (Nylon 66) ausgehend von Hexamethylendiammonium-adipat im Autoklaven in einem diskontinuierlichen Verfahren.

Aus Fourné, Synthetische Fasern, a.a.O., Seite 46-47 ist die Herstellung von Polyamid 6 (Nylon 6) ausgehend von Caprolactam im Autoklaven in einem diskontinuierlichen Verfahren bekannt.

In beiden Fällen erhält man eine Schmelze des entsprechenden thermoplastischen Polymers, die dem Autoklaven entnommen und üblicherweise direkt einer Vorrichtung zur Herstellung von Formkörpern, wie Granulaten, aus dem Polymer zugeführt wird.

Da die Herstellung des Polymers und damit auch die Entnahme der Schmelze aus dem Autoklaven, diskontinuierlich erfolgt, muß die Vorrichtung zur Herstellung von Formkörpern mit der Entnahme der Schmelze angefahren und nach der Entnahme wieder abgefahren werden. Sowohl während der Anfahr-, wie auch während der Abfahrphase entsteht nachteiligerweise in großem Umfang nicht spezifikationsgerechtes, insbesondere durch Zersetzung des Polymers bräunlich verfärbtes Produkt.

Zudem steht die Vorrichtung zur Herstellung der Formkörper während der Polymerisationszeit still.

Bekanntermaßen ist die für die Herstellung der Polymerschmelze aus den Monomeren benötigte Zeit gegenüber der Entnahmemezeit sehr lang. Gemäß Fourné, a.a.O., Seite 58-59 steht im Falle von Nylon 66 einer gesamten Zykluszeit von etwa 7 Stunden eine Entnahmemezeit von etwa 10 Minuten und im Falle von Nylon 6 gemäß Fourné, a.a.O., Seite 47 einer Herstellzeit von etwa 23 Stunden eine Entnahmemezeit von etwa 60 Minuten; verbindet man die Vorrichtung zur Herstellung von Formkörpern aus dem Polymer fest mit dem betreffenden Autoklaven, so ergibt sich aus den genannten Zeiten für die Vorrichtung zur Herstellung der Formkörper eine Nutzungszeit von etwa 4 % im Falle von Nylon 6 und von etwa 2,4 % im Falle von Nylon 66.

Aus Fourné, a.a.O., Seite 47 ist bekannt, daß zur Vermeidung dieses Nachteils die Vorrichtung zur Herstellung der Formkörper verfahrbar unter vielen Autoklaven angeordnet werden kann. Dies deutet, daß die Vorrichtung unter den Autoklaven verschiebbar, beispielsweise auf einer Schiene, angeordnet ist. Die Vorrichtung wird jeweils unter den Autoklaven, der zur Entleerung ansteht, geschoben und mit diesem Autoklaven verbunden. Die Schmelze wird dann aus dem Autoklaven auf die Vorrichtung gegeben und die Formkörper hergestellt. Nach Beendigung der Entnahme wird die Vorrichtung wieder von dem Autoklaven gelöst und unter den nächsten zur Entleerung anstehenden Autoklaven verschoben.

Auf diese Weise läßt sich die Nutzungszeit der Vorrichtung zwar erhöhen; jedoch ist dieses Vorgehen arbeitsintensiv. Zudem läßt sich auch mit der verfahrbaren Anordnung der Vorrichtung das Problem des ständigen zyklischen An- und Abfahren der Vorrichtung mit den bereits genannten Nachteilen nicht lösen.

Zur Lösung des mit dem ständigen zyklischen An- und Abfahren der Vorrichtung verbundenen Problems wurde vorgeschlagen, die Autoklaven zunächst in einen Vorratsbehälter zu entleeren und aus diesem Vorratsbehälter die Vorrichtung zur Herstellung der Formkörper kontinuierlich zu versorgen.

Hierbei wurde beobachtet, daß sich im Vorratsbehälter, insbesondere im oberen Bereich der Schmelze, Ablagerungen aus Zersetzungprodukten bilden durch die ständigen Pegeländerungen im Vorratsbehälter.

Dies steht in Übereinstimmung mit Fourné, a.a.O., Seite 47, 58-59, insbesondere Seite 61, demgemäß die Polymerschmelzen thermisch instabil sind und diese Instabilität möglichst kurze und gleichmäßige Verweilzeiten, d.h. kurze und wenig voluminöse 5 Schmelzeleitungen, erfordert. Diesen Erfordernissen steht ein Vorratsbehälter diametral entgegen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Vorrichtung und Verfahren bereitzustellen, die die Herstellung von Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren unter diskontinuierlicher Herstellung der thermoplastischen Polymeren aus solche thermoplastische Polymere bildenden Monomeren ermöglicht unter Vermeidung 10 der genannten Nachteile.

15 Demgemäß wurde eine zur Herstellung von Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren ausgehend von solche Polymere in einem diskontinuierlichen Verfahren bildenden Monomeren geeignete Vorrichtung, umfassend

20 a) mindestens einen zur diskontinuierlichen Herstellung einer Schmelze eines thermoplastischen Polymers ausgehend von ein solches Polymer bildenden Monomeren geeigneten Reaktor,

25 b) ein als Zirkulationsleitung für die Schmelze des thermoplastischen Polymers geeignetes Rohrsystem und

c) mindestens eine zur Herstellung von Formkörpern aus der Schmelze eines thermoplastischen Polymers geeignete Vorrichtung,

30

wobei

der mindestens eine Reaktor gemäß a) mit dem Rohrsystem gemäß b) verbunden ist und

35

die mindestens eine Vorrichtung gemäß c) mit dem Rohrsystem gemäß b) verbunden ist,

sowie ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren ausgehend von solche Polymere in einem diskontinuierlichen Verfahren bildenden Monomeren in einer solchen Vorrichtung, wobei man

40 a) in mindestens einem Reaktor eine Schmelze eines thermoplastischen Polymers diskontinuierlich aus ein solches Polymer bildenden Monomeren herstellt,

- b) die in Schritt a) erhaltene Schmelze des thermoplastischen Polymers einem als Zirkulationsleitung für die Schmelze des thermoplastischen Polymers geeigneten Rohrsystem zuführt und in dem Rohrsystem bei einer mittleren durchschnittlichen Wandscherrate im Bereich von 0,1 bis 100  $s^{-1}$  und bei einer mittleren durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 100 cm/s bewegt,
- c) Schmelze des thermoplastischen Polymers dem Rohrsystem gemäß b) entnimmt und Formkörper aus dem thermoplastischen Polymer herstellt,

gefunden.

- 15 Erfindungsgemäß umfaßt die Vorrichtung mindestens einen zur diskontinuierlichen Herstellung einer Schmelze eines thermoplastischen Polymers ausgehend von ein solches Polymer bildenden Monomeren geeigneten Reaktor.
- 20 Umfaßt die Vorrichtung einen solchen Reaktor, so kann durch die erfundungsgemäße Vorrichtung insbesondere die Bildung von Ablagerungen in Leitungen, die den Reaktor mit mindestens einer zur Herstellung von Formkörpern aus der Schmelze eines thermoplastischen Polymers geeignete Vorrichtung wirkungsvoll vermieden werden.

Umfaßt die Vorrichtung mehr als einen Reaktor, wie 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 Reaktoren, vorzugsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 Reaktoren, so

- 30 kann durch die erfundungsgemäße Vorrichtung insbesondere die Bildung von Ablagerungen in Leitungen, die den Reaktor mit mindestens einer zur Herstellung von Formkörpern aus der Schmelze eines thermoplastischen Polymers geeignete Vorrichtung wirkungsvoll vermieden werden.

- 35 Zusätzlich können die Reaktoren oder Gruppen von Reaktoren vorteilhaft zeitversetzt gegeneinander betrieben werden, insbesondere derart, daß zyklisch in einem Reaktor oder einer Gruppe von Reaktoren die thermoplastischen Polymere hergestellt werden,
- 40 aus einem anderen Reaktor oder einer anderen Gruppe von Reaktoren thermoplastisches Polymer entnommen wird und gegebenenfalls ein weiterer Reaktor oder eine weitere Gruppe von Reaktoren befüllt wird. Auf diese Weise kann in besonders vorteilhafter Weise eine kontinuierliche Zufuhr von thermoplastischem Polymer in das als
- 45 Zirkulationsleitung geeignete Rohrsystem gemäß b) erreicht werden. Ebenso kann auf diese Weise in besonders vorteilhafter Weise eine kontinuierliche Entnahme von thermoplastischem Polymer aus

dem als Zirkulationsleitung geeigneten Rohrsystem gemäß b) erreicht werden.

- Erfindungsgemäß ist der Reaktor gemäß a) zur Herstellung einer Schmelze eines thermoplastischen Polymers geeignet. Unter einem thermoplastischen Polymer werden im Sinne der vorliegenden Erfahrung solche Polymere verstanden, die einen gemäß ISO 11357-1 und 11357-3 bestimmmbaren Schmelzpunkt aufweisen.
- 10 Als thermoplastisches Polymer kommen Polymere in Betracht, die funktionelle Gruppen in der Polymerhauptkette aufweisen oder solche, die keine funktionelle Gruppen in der Polymerhauptkette aufweisen, wie Polyolefine, beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen. Die Herstellung solcher Polyolefine ist an sich bekannt, beispielsweise aus: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 17, John Wiley & Sons, New York, 1996, Seite 705-839, oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A21, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992, Seite 487-577.
- 15 20 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man als thermoplastisches Polymer ein Polymer einsetzen, das in der Polymerhauptkette wiederkehrend mindestens eine funktionelle Gruppe der Struktur
- 25 - (R<sup>1</sup>)<sub>x</sub> - C(O) - (R<sup>2</sup>)<sub>y</sub> -
- mit
- x, y: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei x + y = 1
- 30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff, wobei vorteilhaft zwei Bindungen des Stickstoffs mit der Polymerkette verknüpft sein und die dritte Bindung einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, Aryl, Heteroaryl oder -C(O)- sein können, wobei die Gruppe -C(O)- eine weitere Polymerkette, Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkyl, wie
- 35 40 Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, Aryl, Heteroaryl tragen kann,
- aufweist, wie -N-C(O)-, -C(O)-N-, -O-C(O)-, -C(O)-O- oder Gemische hiervon, insbesondere -N-C(O)- oder -C(O)-N- oder deren Gemische. Im Falle von -N-C(O)- oder -C(O)-N- oder deren Gemische stellt das thermoplastische Polymer ein Polyamid dar.

Unter Polyamid im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Homopolymere, Copolymeren, Mischungen und Ppropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyenantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die so genannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Polymetaphenylen-isophthalamid (NOMEX® Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR® Faser, US-A-3,671,542).

15

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation aus Aminosäuren oder deren Derivaten, wie Aminocarbonsäurenitrilen, Aminocarbonsäureamiden, Aminocarbonsäureestern oder Aminocarbonsäuresalzen, reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden.

30 Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als Polykondensation.

Die Polymerisation aus Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangs oligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

35 Solche Polyamide können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196 oder in: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind, erhalten werden aus Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäurenitrilen, omega-Aminocarbonsäureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher Monomere.

45

Als Monomere kommen

Monomere oder Oligomere eines C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> - vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams , wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam.

5

Monomere oder Oligomere von C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>3</sub> - bis C<sub>18</sub> - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere, sowie deren Salze, wie Alkalosalze, beispielsweise

10 Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,

C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>3</sub> - bis C<sub>18</sub> - Aminocarbonsäure-nitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitrit,

15 Monomere oder Oligomere von C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> - Aminosäuramiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Ester, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>3</sub> - bis C<sub>18</sub> - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 6-Aminocapronsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

25

Monomere oder Oligomere eines C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>12</sub> - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin, mit einer C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>14</sub> - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder

30 Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>12</sub> - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin, mit einer C<sub>8</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>12</sub> - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate , beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure, sowie deren Di-

40 mere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>12</sub> - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin, mit einer C<sub>9</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>9</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate,

beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin, mit einer C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>14</sub> - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril, sowie deren Dimere, Trimere, Tetra-

10 mere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> - vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin, mit einer C<sub>8</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>12</sub> - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

20 Monomere oder Oligomere eines C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> - vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin, mit einer C<sub>9</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>9</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure, sowie deren Dimere, Trimere, 25 Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>7</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin, mit einer C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>14</sub> - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

35 Monomere oder Oligomere eines C<sub>7</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin, mit einer C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder 40 Terephthalsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>7</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin, 45 mit einer C<sub>9</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>9</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure, sowie deren Dimere, Tri-

mere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere, sowie Homopolymere, Copolymeren, Mischungen und Ppropfungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere in Betracht.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Lactam Caprolactam, als Diamin Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, m-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin oder deren Gemische und als Dicarbonsäure Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecanisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Gemische ein. Besonders bevorzugt ist als Lactam Caprolactam, als Diamin Hexamethylendiamin oder m-Xylylendiamin und als Dicarbonsäure Adipinsäure oder Terephthalsäure, oder deren Gemische, insbesondere Hexamethylen-diammonium-adipat.
- 10 15 Besonders bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12, Poly-m-Xylylen-adipamid oder den Aramiden Poly-metaphenylen-isophthalamid oder Poly-paraphenylen-terephthalamid, 20 insbesondere zu Nylon 6 oder Nylon 6,6, insbesondere bevorzugt Nylon 6,6 führen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man bei der Herstellung der Polyamide mit einem oder mehreren Kettenreglern einsetzen.

- 25 Als Kettenregler kommen vorteilhaft Verbindungen in Betracht, die eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Amino-Gruppen oder eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt 30 zwei. bei der Polyamidbildung reaktive Carboxyl-Gruppen aufweisen.

Im ersten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomeren eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Amin-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

Im zweiten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomeren eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Amin-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

- 45 Als Kettenregler können vorteilhaft Monocarbonsäuren, wie Alkan-carbonsäuren, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen gerechnet einschließlich Carboxylgruppe, beispielsweise Essigsäure,

Propionsäure, wie Benzol- oder Naphthalinmonocarbonsäure, beispielsweise Benzoësäure, Dicarbonsäuren, wie C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkandicarbonsäure, beispielsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkandicarbonsäuren, beispielsweise  
5 Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Benzol- oder Naphthalindicarbon-säure, beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphtha-lin-2,6-dicarbonsäure, C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>12</sub> - Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C<sub>7</sub> - bis C<sub>20</sub> -,  
10 vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatische Monoamine, wie Benzylamin, Diamine, wie C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkandiamine, beispielsweise Hexa-methylendiamin eingesetzt werden.

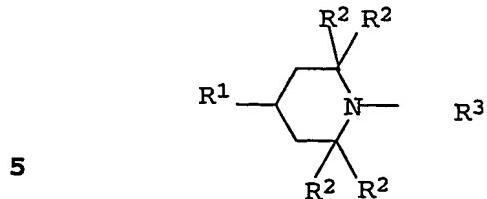
Die Kettenregler können unsubstituiert oder substituiert sein,  
15 beispielsweise durch aliphatische Gruppen, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Al-kylgruppen, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Bu-tyl, s-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethyl-he-xyl, OH, =O, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, COOH, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Carbalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy, oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Sulfonsäure oder deren Salze, wie Alkali-  
20 oder Erdalkalisalze, Cyano, oder Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom. Beispiele für substituierte Kettenregler sind Sulfoiso-phthalsäure, deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie Lithium-, Natrium oder Kalium-Salze, Sulfoisophthalsäureester, beispiels-weise mit C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkanolen, oder Sulfoisophthalsäuremono- oder  
25 diamide, insbesondere mit zur Bildung von Polyamiden geeigneten, mindestens eine Amingruppe tragenden Monomeren, wie Hexamethylen-diamin oder 6-Aminoicaprongsäure.

Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von mindestens  
30 0,01 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Mol-%, insbesondere min-destens 0,2 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Poly-amids, einsetzen.

Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von höchstens  
35 1,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 0,6 Mol-%, insbesondere höch-stens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Poly-amids, einsetzen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann das Polyamid als  
40 Kettenregler ein an die Polymerkette chemisch gebundenes sterisch gehindertes Piperidin-Derivat enthalten. Das Polyamid kann dabei als sterisch gehindertes Piperidin-Derivat auch Gemische solcher sterisch gehinderter Piperidin-Derivate enthalten.

45 Bevorzugt kommen als sterisch gehindertes Piperidin-Derivate sol-che der Formel



wobei

- 10 R<sup>1</sup> für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerkette des Polyamids fähig ist, vorzugsweise eine Gruppe -(NH)R<sup>5</sup>, wobei R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl steht, oder eine Carboxylgruppe oder ein Carboxylderivat oder eine Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(NH)R<sup>5</sup>, wobei X für 1 bis 6 steht und R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl steht,  
15 oder eine Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>COOH, wobei Y für 1 bis 6 steht, oder ein -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>COOH Säurederivat, wobei Y für 1 bis 6 steht, insbesondere für eine Gruppe -NH<sub>2</sub> steht,
- 20 R<sup>2</sup> für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, s-Butyl, insbesondere eine Methylgruppe,
- 25 R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder O-R<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> Alkyl steht, insbesondere R<sup>3</sup> für Wasserstoff steht,

in Betracht.

- 30 In solchen Verbindungen reagieren üblicherweise die tertiären, insbesondere sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

- 35 Besonders bevorzugt als sterisch gehindertes Piperidin-Derivat ist 4-Amino-2,2,6-Tetramethylpiperidin.

- Vorteilhaft kann man das sterisch gehinderte Piperidin-Derivat in Mengen von mindestens 0,01 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Mol-%, insbesondere mindestens 0,1 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

- Vorteilhaft kann man das sterisch gehinderte Piperidin-Derivat in Mengen von höchstens 0,8 Mol-%, vorzugsweise höchstens 0,6 Mol-%, 45 insbesondere höchstens 0,4 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

## 12

Die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in Gegenwart mindestens eines Pigments durchgeführt werden. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid, wobei Titandioxid vorzugsweise in der Anatas-Modifikation vorliegt,

5 oder farbgebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangsstoffen oder getrennt davon

10 zugeführt werden.

Das Polyamid kann Stabilisatoren organischer oder anorganischer Natur enthalten, vorzugsweise frei von solchen Stabilisatoren sein.

15

Vorteilhafte thermoplastische Polyamide, die ein an die Polymerkette chemisch gebundenes sterisch gehindertes Piperidin-Derivat enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung solcher Polyamide sind beispielsweise in WO 95/28443, WO 97/05189, WO 98/50610,

20 WO 99/46323, WO 99/48949, EP-A-822 275, EP-A-843 696 und den deutschen Anmeldungen 10030515.6, 10030512.1 und 10058291.5 beschrieben.

Reaktoren zur diskontinuierlichen Herstellung solcher thermoplastischer Polyamide aus solche Polyamide bildenden Monomeren, so wie die hierfür üblichen Parameter, wie Druck, Temperatur und Gehalt an Zusatzstoffen wie Wasser, sind allgemein bekannt, beispielsweise aus Fourné, a.a.O., Seite 46-47, Abschnitt 2.2.3.5. und 58-60, Abschnitt 2.2.4.2., deren Inhalt hiermit in

30 Beschreibung übernommen wird.

Die Herstellung des Polymers in Schritt a) kann bei einem gegenüber Umgebungsdruck erhöhten Druck, bei Umgebungsdruck oder bei einem gegenüber Umgebungsdruck reduziertem Druck ("Vakuumfahrweise") durchgeführt werden.

Als besonders vorteilhaft hat sich in a) für die Herstellung des Polymers ein Druck von höchstens 3 MPa, vorzugsweise höchstens 2,5 MPa, insbesondere höchsten 20 MPa erwiesen.

40

Bei der Vakuumfahrweise wird die Untergrenze des Drucks im allgemeinen durch den Dampfdruck der Reaktionsmischung unter den Reaktionsbedingungen, wie durch die Temperatur und Zusammensetzung der Reaktionsmischung, eingestellt.

45

Als besonders vorteilhaft hat sich in a) für die Herstellung des Polymers ein Druck von mindestens 0,01 MPa (absolut), vorzugsweise mindestens 0,1 MPa (entsprechend Umgebungsdruck) erwiesen. Weiterhin kommt vorteilhaft für die Herstellung des Polymers eine Temperatur im Bereich von 100 bis 380°C, vorzugsweise 120 bis 350°C, insbesondere 145 bis 295°C in Betracht.

Als Reaktoren haben sich druckfeste Behälter, wie Autoklaven, als vorteilhaft erwiesen. Solche Behälter können Vorrichtungen enthalten, die eine Durchmischung der Füllung des Reaktors fördern, wie Wandrührer, Blattrührer, Turbinen, statische Mischer, Injektoren.

Erfindungsgemäß überführt man eine Schmelze des in a) gebildete thermoplastische Polymere in ein als Zirkulationssystem für die Schmelze des thermoplastischen Polymers geeigneten Rohrsystem, beispielsweise über ein Rohr.

Dabei hat sich eine möglichst kurze Anbindung von a) an b) als besonders vorteilhaft erwiesen.

Das Rohrsystem kann aus einem einzigen, einen Kreislauf bildenden Rohr oder aus mehreren solcher Rohre bestehen. Ebenso ist es möglich, daß mindestens ein Rohr einen Abzweig dergestalt aufweist, daß die Schmelze während der Zirkulation eine wechselnde Zahl von Rohren durchströmt.

In einer vorteilhaften Ausgestaltungsform kann in dem Rohrsystem gemäß b) der mittlere durchschnittliche Rohrdurchmesser zwischen dem ersten Reaktor gemäß a) und der letzten Vorrichtung gemäß c) in Strömungsrichtung gesehen gleich oder größer sein als der mittlere durchschnittliche Rohrdurchmesser zwischen der letzten Vorrichtung gemäß c) und dem ersten Reaktor gemäß a) in Strömungsrichtung gesehen. Vorzugsweise kann in dem Rohrsystem gemäß b) das Verhältnis des mittleren durchschnittlichen Rohrdurchmesser zwischen dem ersten Reaktor gemäß a) und der letzten Vorrichtung gemäß c) in Strömungsrichtung gesehen zu dem mittleren durchschnittlichen Rohrdurchmesser zwischen der letzten Vorrichtung gemäß c) und dem ersten Reaktor gemäß a) in Strömungsrichtung gesehen im Bereich von 1:1 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 1:1 bis 5:1 liegen.

Erfindungsgemäß bewegt man die in Schritt a) erhaltene Schmelze des thermoplastischen Polymers in dem Rohrsystem gemäß b) bei einer mittleren durchschnittlichen Wandscherrate im Bereich von

## 14

0,1 bis 100 s<sup>-1</sup>, vorzugsweise 0,4 bis 50 s<sup>-1</sup>, insbesondere 1 bis 10 s<sup>-1</sup>, wobei die Wandscherrate ermittelt wird gemäß der Gleichung

$$\frac{dv}{dr} = (4 * V) / (\pi * r^3)$$

5

mit:  
v: Strömungsgeschwindigkeit  
V: Strömungsvolumen  
r: Radius

10 und bei einer mittleren durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 100 cm/s, vorzugsweise 0,4 bis 50 cm/s, insbesondere 1 bis 10 cm/s.

Vorteilhaft sollte dabei die Temperatur der Schmelze des thermoplastischen Polymers in dem Rohrsystem mindestens 0°C, vorzugsweise mindestens 10°C, oberhalb des Schmelzpunkts des thermoplastischen Polymers, bestimmt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3 liegen.

Vorteilhaft sollte dabei die Temperatur der Schmelze des thermoplastischen Polymers in dem Rohrsystem höchstens 60°C, vorzugsweise höchstens 40°C, des Schmelzpunkts des thermoplastischen Polymers, bestimmt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3 liegen.

Die Bewegung der Schmelze des thermoplastischen Polymers in dem Rohrsystem kann rein thermisch durch unterschiedliche Temperaturen und damit Dichteunterschieden der Schmelze in dem Rohrsystem erzeugt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Rohrsystem zusätzlich eine oder mehrere zum Bewegen der Schmelze des thermoplastischen Polymers in Längsrichtung des Rohrsystems geeignete Fördervorrichtung aufweist, vorzugsweise eine oder mehrere Pumpen, wie Zahnradpumpe, Schneckenpumpe, Schraubenpumpe, Scheibenpumpe, Extruder, Kolbenpumpe, Kreiselpumpe.

35

Besonders geeignete Fördervorrichtungen und die zur Erzielung der erfindungsgemäßen durchschnittlichen mittleren Scherrate und der mittleren durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit geeigneten Parameter können dabei durch wenige einfache Vorversuche leicht 40 ermittelt werden.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Rohrsystem zusätzlich eine oder mehrere Filtrationsvorrichtungen in b) aufweist. Im Falle von einer Filtrationsvorrichtung und einer 45 Fördervorrichtung kommt eine Anordnung der Filtrationsvorrichtung

nach, vorzugsweise vor der Fördervorrichtung, in Strömungsrichtung der Schmelze gesehen, in Betracht.

Dabei können die für die Filtration von Polymerschmelzen an sich bekannten Filtrationsvorrichtungen in an sich üblicher Weise eingesetzt werden. Besonders geeignete Filtrationsvorrichtungen können dabei durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

- 10 Erfindungsgemäß weist die Vorrichtung mindestens eine zur Herstellung von Formkörpern aus der Schmelze des thermoplastischen Polymers geeignete Vorrichtung auf, die mit dem Rohrsystem gemäß b) verbunden ist, vorzugsweise über ein Rohr.
- 15 Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Anbindung von c) an b) möglichst kurz zu halten.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfundungsgemäße Vorrichtung zusätzlich eine oder mehrere zum Bewegen der Schmelze des thermoplastischen Polymers von b) nach c) geeignete Fördervorrichtung aufweist, vorzugsweise eine oder mehrere Pumpen, wie Zahnradpumpe, Schneckenpumpe, Schraubenpumpe, Scheibenpumpe, Extruder, Kolbenpumpe, Kreiselpumpe.

25 Besonders geeignete Fördervorrichtungen können dabei durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfundungsgemäße Vorrichtung zusätzlich eine oder mehrere Filtrationsvorrichtungen zwischen b) und c) aufweist. Im Falle von einer Filtrationsvorrichtung und einer Fördervorrichtung zwischen b) und c) kommt eine Anordnung der Filtrationsvorrichtung vor, vorzugsweise nach der Fördervorrichtung, in Strömungsrichtung der Schmelze gesehen, in Betracht.

35 Dabei können die für die Filtration von Polymerschmelzen an sich bekannten Filtrationsvorrichtungen in an sich üblicher Weise eingesetzt werden. Besonders geeignete Filtrationsvorrichtungen können dabei durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

Als Formkörper werden im Sinne der vorliegenden Erfindung feste Substanzen verstanden, die eine stark eindimensional ausgeprägte Form, wie Fasern, eine stark zweidimensional ausgeprägte Form, wie Folien, oder eine dreidimensional ausgeprägte Form, wie Granulatkörper oder Spritzgußteile, aufweisen.

16

Demgemäß kommen als Vorrichtung zur Herstellung solcher Formkörper eine Spinnvorrichtung, eine Vorrichtung zur Herstellung von Folien, wie eine Folienblasvorrichtung oder eine Folienziehvorrangrichtung, oder ein Granulator vorteilhaft in Betracht. Es können auch mehrere gleiche oder unterschiedliche solcher Maschinen an das Rohrsystem gemäß b) angeschlossen werden.

Solche Vorrichtungen sowie Verfahren zur Herstellung der betreffenden Formkörper sind an sich bekannt, beispielsweise Schmelzspinnanlagen und Blasschäfte aus Fourné, a.a.O., Seite 273-368, Vorrichtung zur Folienherstellung aus WO 98/5716, WO 98/24324 oder EP-A-870 604 und Granulatoren, vorzugsweise Unterwassergranulatoren oder Unterwasserdruckgranulatoren, aus der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10037030.6.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Zur Herstellung von Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren ausgehend von solche Polymere in einem diskontinuierlichen Verfahren bildenden Monomeren geeignete Vorrichtung, umfassend
  - 5 a) mindestens einen zur diskontinuierlichen Herstellung einer Schmelze eines thermoplastischen Polymers ausgehend von ein solches Polymer bildenden Monomeren geeigneten Reaktor,
  - 10 b) ein als Zirkulationsleitung für die Schmelze des thermoplastischen Polymers geeignetes Rohrsystem und
  - 15 c) mindestens eine zur Herstellung von Formkörpern aus der Schmelze eines thermoplastischen Polymers geeignete Vorrichtung,
- 20 wobei  
der mindestens eine Reaktor gemäß a) mit dem Rohrsystem gemäß b) verbunden ist und
- 25 die mindestens eine Vorrichtung gemäß c) mit dem Rohrsystem gemäß b) verbunden ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei der mindestens eine in a) eingesetzte Reaktor für die Umsetzung bei einem Druck im Bereich von 0 bis 3 MPa und bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 380°C geeignet ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Rohrsystem gemäß b) zusätzlich eine zum Bewegen der Schmelze des thermoplastischen Polymers in Längsrichtung des Rohrsystems geeignete Fördervorrichtung aufweist.
4. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Vorrichtung gemäß c) einen Granulator einsetzt.
5. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Vorrichtung gemäß c) eine Spinnvorrichtung einsetzt.

6. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Vorrichtung gemäß c) eine Vorrichtung zur Herstellung einer Folie einsetzt.
- 5 7. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei in dem Rohrsystem gemäß b) der mittlere durchschnittliche Rohrdurchmesser zwischen dem ersten Reaktor gemäß a) und der letzten Vorrichtung gemäß c) in Strömungsrichtung gesehen gleich oder größer ist als der mittlere durchschnittliche Rohrdurchmesser zwischen der letzten Vorrichtung gemäß c) und dem ersten Reaktor gemäß a) in Strömungsrichtung gesehen.
- 10 8. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei in dem Rohrsystem gemäß b) das Verhältnis des mittleren durchschnittlichen Rohrdurchmessers zwischen dem ersten Reaktor gemäß a) und der letzten Vorrichtung gemäß c) in Strömungsrichtung gesehen zu dem mittleren durchschnittlichen Rohrdurchmesser zwischen der letzten Vorrichtung gemäß c) und dem ersten Reaktor gemäß a) in Strömungsrichtung gesehen im Bereich von 1:1 bis 10:1 liegt.
- 15 9. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren ausgehend von solche Polymere in einem diskontinuierlichen Verfahren bildenden Monomeren in einer Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8., wobei man
- 20 a) in mindestens einem Reaktor eine Schmelze eines thermoplastischen Polymers diskontinuierlich aus ein solches Polymer bildenden Monomeren herstellt,
- 25 b) die in Schritt a) erhaltene Schmelze des thermoplastischen Polymers einem als Zirkulationsleitung für die Schmelze des thermoplastischen Polymers geeigneten Rohrsystem zuführt und in dem Rohrsystem bei einer mittleren durchschnittlichen Wandscherrate im Bereich von 0,1 bis 100  $s^{-1}$  und bei einer mittleren durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 100 cm/s bewegt,
- 30 c) Schmelze des thermoplastischen Polymers dem Rohrsystem gemäß b) entnimmt und Formkörper aus dem thermoplastischen Polymer herstellt.
- 35 40 45

19

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man in Schritt a) Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Adipinsäure, Hexamethylendiamin, Terephthalsäure, Xylylendiamin, Hexamethylen-diammonium-adipat, Caprolactam oder deren Gemische einsetzt.

5

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man in Schritt a) Hexamethylen-diammonium-adipat als Monomer einsetzt.

10 12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, wobei die Temperatur der Schmelze des thermoplastischen Polymers in dem Rohrsystem gemäß Schritt b) im Bereich von 0 bis 60°C oberhalb des Schmelzpunkts des thermoplastischen Polymers, bestimmt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3, liegt.

15 13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei man in Schritt c) dem Rohrsystem kontinuierlich Schmelze des thermoplastischen Polymers entnimmt.

20

25

30

35

40

45

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No

PCT/EP 03/01054

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G69/04 C08G69/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30 May 1997 (1997-05-30) & JP 09 020828 A (TORAY IND INC), 21 January 1997 (1997-01-21) abstract ---	1, 4, 6, 9-12
X	US 4 022 756 A (CHAPMAN RICHARD D ET AL) 10 May 1977 (1977-05-10) example 11 ---	1, 5, 9-12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 446 (C-546), 24 November 1988 (1988-11-24) & JP 63 170402 A (TORAY IND INC), 14 July 1988 (1988-07-14) abstract ---	1, 9 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

16 June 2003

Date of mailing of the International search report

27/06/2003

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Attalla, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01054

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 64496 A (SILVESTRO GIUSEPPE DI ;ZHANG HAICHUN (IT); SPERONI FRANCO (IT); YU) 16 December 1999 (1999-12-16) page 8, line 14 - line 19 -----	1,9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/01054

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 09020828	A	21-01-1997	NONE		
US 4022756	A	10-05-1977	NONE		
JP 63170402	A	14-07-1988	JP JP	2099271 C 8019165 B	22-10-1996 28-02-1996
WO 9964496	A	16-12-1999	FR AU BR CA CN WO EP JP PL US	2779730 A1 4368499 A 9911832 A 2334986 A1 1305505 T 9964496 A1 1086161 A1 2002517580 T 344673 A1 6525166 B1	17-12-1999 30-12-1999 25-09-2001 16-12-1999 25-07-2001 16-12-1999 28-03-2001 18-06-2002 19-11-2001 25-02-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen  
PCT/EP 03/01054

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08G69/04 C08G69/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30. Mai 1997 (1997-05-30) & JP 09 020828 A (TORAY IND INC), 21. Januar 1997 (1997-01-21) Zusammenfassung —	1,4,6, 9-12
X	US 4 022 756 A (CHAPMAN RICHARD D ET AL) 10. Mai 1977 (1977-05-10) Beispiel 11 —	1,5,9-12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 446 (C-546), 24. November 1988 (1988-11-24) & JP 63 170402 A (TORAY IND INC), 14. Juli 1988 (1988-07-14) Zusammenfassung —	1,9 —/—

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
16. Juni 2003	27/06/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Attalla, G

**INTERNATIONALER RECHENBERICHT**

International Aktenzeichen

PCT/EP 03/01054

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 64496 A (SILVESTRO GIUSEPPE DI ;ZHANG HAICHUN (IT); SPERONI FRANCO (IT); YU) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) Seite 8, Zeile 14 - Zeile 19 -----	1,9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Kennzettelchen

PCT/EP 03/01054

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 09020828	A	21-01-1997	KEINE			
US 4022756	A	10-05-1977	KEINE			
JP 63170402	A	14-07-1988	JP JP	2099271 C 8019165 B		22-10-1996 28-02-1996
WO 9964496	A	16-12-1999	FR AU BR CA CN WO EP JP PL US	2779730 A1 4368499 A 9911832 A 2334986 A1 1305505 T 9964496 A1 1086161 A1 2002517580 T 344673 A1 6525166 B1		17-12-1999 30-12-1999 25-09-2001 16-12-1999 25-07-2001 16-12-1999 28-03-2001 18-06-2002 19-11-2001 25-02-2003